

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-107752

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.CI.

G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-302552

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : SUGATA YOSHIKI  
KANEKO FUMITAKE  
TACHIKAWA TOSHIKAZU

## (54) METHOD FOR MICROFABRICATING RESIST PATTERN

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a microfabricated pattern provided with an excellent profile and satisfactory characteristics to be required, in a method for contracting the intervals of the photoresist pattern by disposing a water soluble resin coating on the photoresist pattern formed on a substrate surface and subsequently heat treating it, by preventing a solution residue from being caused in removing the water soluble resin coating after contraction treatment.

**SOLUTION:** In microfabricating the resist pattern by contracting the intervals of the photoresist pattern by disposing the water soluble resin coating on the photoresist pattern formed on the substrate surface, subsequently heat treating it and thoroughly removing the water soluble resin, a water soluble polymer and a water soluble amine is introduced into the water soluble resin coating.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The resist pattern detailed-ized approach which is characterized by making a water-soluble polymer and a water-soluble amine contain during said water-soluble-resin covering in shrinking photoresist pattern spacing, removing said water soluble resin completely subsequently, and making a resist pattern detailed by heat-treating after preparing water-soluble-resin covering on the photoresist pattern formed in the substrate front face.

[Claim 2] The resist pattern detailed-ized approach according to claim 1 that a water-soluble polymer is at least one sort chosen from an alkylene glycol system polymer, a cellulose system polymer, a vinyl system polymer, an acrylic polymer, a urea system polymer, an epoxy system polymer, a melamine system polymer, and a polyamide system polymer.

[Claim 3] The resist pattern detailed-ized approach according to claim 1 or 2 that the content rate of the water-soluble polymer under water-soluble-resin covering is three to 20 mass %.

[Claim 4] The resist pattern detailed-ized approach according to claim 1, 2, or 3 that electric dissociation exponent [ in /, in a water-soluble amine / 25 degrees C ] is the amine of 7.5-13 within the limits.

[Claim 5] The resist pattern detailed-ized approach according to claim 1 to 4 that the content rate of the water-soluble amine under water-soluble-resin covering is the range of 0.1 – 30 mass % based on the mass of a water-soluble polymer.

[Claim 6] The resist pattern detailed-ized approach according to claim 1 to 5 of performing heat treatment at temperature lower than the softening temperature of the photoresist pattern formed in the substrate front face.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the detailed-sized approach of a resist pattern, and the method of making the detailed-sized photoresist pattern equipped with the property required [ if it says in more detail ] since it corresponds to integration of a semiconductor device in recent years and micrifying form.  
[0002]

[Description of the Prior Art] While the inclination of integration of a semiconductor device and micrifying increases in recent years, detailed-ization much more also about formation of the resist pattern in the lithography technique used for the manufacture is required increasingly. That is, in a lithography technique, although use of the exposure light of short wavelength, such as KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, F2 excimer-laser light, or an electron ray, is needed for micro processing of 0.20 micrometers or less of current, and it has the physical properties corresponding to such exposure light also about a photoresist ingredient, development is needed.

[0003] By the way, the approach (JP,5-166717,A, JP,5-241348,A) of preparing a photoresist layer on a substrate, preparing and heat-treating the resin film on a photoresist layer front face as an approach of forming a detailed pattern, using an operation of the acid diffused from a photoresist layer front face image formation exposure and after carrying out a development and forming a photoresist pattern, and making a pattern dimension smaller than the resolution limit is learned. However, this approach has a comparatively large heat dependency within a wafer side in degree C and about about tennm /, and in the heating apparatus used by the present semi-conductor manufacture, since it is very difficult to maintain the inside of a wafer side at homogeneity, there is a fault that generating of the variation in a pattern dimension cannot be controlled.

[0004] Moreover, heat treatment or radiation irradiation processing is performed to the formed photoresist pattern, and how to make fluidize a photoresist pattern and make a pattern dimension smaller than the resolution limit is also learned. Although the heat dependency within a wafer side is small in degree C and several nm /, since control of a flow of the photoresist by heat treatment is difficult for this approach, it has the fault that it is difficult to make a uniform photoresist pattern form in a wafer side.

[0005] Furthermore, although the approach (JP,7-45510,A) of preparing the water-soluble-resin film on it, and controlling a flow of a photoresist is also proposed as the amelioration approach of this approach after making a resist pattern form on a substrate By this approach, when carrying out rinsing removal of the water-soluble-resin film, for example, the polyvinyl alcohol film, after forming a detailed pattern, the solubility over water is inadequate, and it cannot be said as what cannot fully remove upwards and may also not necessarily satisfy the physical properties of stability with the passage of time and others.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] After preparing water-soluble-resin covering on the photoresist pattern formed in the substrate front face, in the approach of heat-treating this and shrinking photoresist pattern spacing, on the occasion of removal of water-soluble-resin covering after contraction processing, this invention prevents generating of a dissolved residue fraction, and is made for the purpose of obtaining the detailed-sized pattern equipped with a good profile and the demand characteristics which should be satisfied.  
[0007]

[Means for Solving the Problem] After this invention persons prepare water-soluble-resin covering on the photoresist pattern formed in the substrate front face, As a result of repeating research wholeheartedly about the approach of shrinking photoresist pattern spacing by heat-treating, by including a water-soluble amine in water-soluble-resin covering with a water-soluble polymer Based on a header and this knowledge, it came to make this invention for the detailed-sized photoresist pattern which can remove water-soluble-resin covering upwards and has good physical properties being obtained, without producing residue by rinsing after contraction.  
[0008] That is, after it prepares water-soluble-resin covering on the photoresist pattern formed in the substrate front face, this invention shrinks photoresist pattern spacing by heat-treating, and in removing said water soluble resin completely subsequently, and making a resist pattern detailed, it offers the resist pattern detailed-sized

approach characterized by making a water-soluble polymer and a water-soluble amine contain during said water-soluble-resin covering.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Although it is required in this invention approach to make a photoresist pattern form on a substrate first Formation of this photoresist pattern A semiconductor device, a liquid crystal display component, The detailed pattern formation approach usually used on the occasion of manufacture of the magnetic head or a micro lens, Apply the solution of a chemistry magnification mold resist with a spinner etc., and dry and a sensitization layer is made to form on a substrate like a silicon wafer. To this for example, with a contraction projection aligner etc. It irradiates through the mask pattern of requests, such as ultraviolet rays, deep-UV, and excimer laser light, or it draws with an electron ray and heats. Subsequently It can carry out by the approach of forming a resist pattern by carrying out the development of this using an alkaline water solution like a developer, for example, a 1 – 10 mass % tetramethylammonium hydroxide water solution, etc.

[0010] In this invention approach, although it is necessary to prepare water-soluble-resin covering in all or some of front faces of resist patterns subsequently formed by doing in this way, this carries out grade heat-treatment for 30 – 90 seconds at the temperature of about 80–160 degrees C, after applying the water solution of the above-mentioned water soluble resin on a resist pattern with a spinner etc. according to the approach usually performed in the old heat flow process.

[0011] As for heat treatment in this case, it is desirable to carry out at temperature lower than the softening temperature of a photoresist pattern. If it carries out at such temperature, a pattern will be pulled by water soluble resin, a hole or a trench will make it detailed further, and the dependency over the duty (Duty) ratio especially within a wafer side, i.e., Rhine spacing within a wafer side, will become small. The softening temperature of this photoresist pattern is semantic \*\*\*\*\* about the temperature which starts fluidization, i.e., a flow, automatically when the photoresist pattern formed on the substrate is heated.

[0012] In this invention approach, it is required to make said water-soluble-resin covering contain a water-soluble amine with a water-soluble polymer. There is especially no limit that what is necessary is just resin which may dissolve in water at a room temperature as this water-soluble polymer. Although at least one sort chosen from an alkylene glycol system polymer, a cellulose system polymer, a vinyl system polymer, an acrylic polymer, the urea system polymer, the epoxy system polymer, the melamine system polymer, and the polyamide system polymer can be mentioned as such a water-soluble polymer, the polymer or copolymer of at least one acrylic monomer, or this and other monomers is desirable at the point that-izing of the pattern spacing can be carried out [ detailed ] efficiently, maintaining the configuration of a photoresist pattern.

[0013] As such an acrylic monomer, acrylic-acid, methyl-acrylate, methacrylic-acid, methyl-methacrylate, N, and N-dimethyl acrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl methacrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl acrylamide, N-methylacrylamide, diacetone acrylamide, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, acryloyl morpholine, etc. can be mentioned, for example.

[0014] moreover, as said acrylic monomer and a monomer which carries out copolymerization N-vinyl pyrrolidone, vinyl alcohol, vinyl imidazolidinone, Vinyl system monomers, such as vinyl acetate, hydroxypropylmethylcellulose phthalate, To hydroxypropyl-methylcellulose acetate phthalate and the hydroxypropyl methylcellulose, KISAHIDORO phthalate, Hydroxypropyl-methylcellulose acetate succinate, the hydroxypropyl methylcellulose, To hydroxypropylcellulose, hydroxyethyl cellulose, and cellulose acetate, KISAHIDORO phthalate, Cellulose system polymers, such as a carboxymethyl cellulose, ethyl cellulose, and methyl cellulose, Alkylene glycol system monomers, such as ethylene glycol and propylene glycol, The urea system polymer which makes a constituent a methylol-ized urea, a dimethylol-ized urea, an ethylene urea, etc., Melamine system monomers, such as a methoxymethyl-ized melamine, a methoxymethyl-ized iso butoxy methylation melamine, and a methoxy ethylation melamine, or an epoxy system monomer, a polyamide system monomer, etc. are mentioned.

[0015] These water-soluble polymers may be used independently, and two or more sorts may be mixed and they may be used. these water-soluble polymers -- three to 20 mass % -- it is preferably used as a water solution of 5 – 15 mass % concentration. If covering becomes poor and it is made [ more ] than 20 mass % when there is less this concentration than 3 mass %, the improvement in effectiveness will not be accepted above and it will be hard coming to deal with it.

[0016] Next, although there is especially no limit, the thing of 7.5–13 has electric dissociation exponent desirable [ that what is necessary is just what is dissolved in water in a room temperature as a water-soluble amine compound ] in 25-degree C aqueous night. As such amines, for example Monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, 2-(2-aminoethoxy) ethanol, N, and N-dimethylethanolamine, N and N-diethyl ethanolamine, N, and N-dibutyl ethanolamine, N-methylethanol amine, N-ethyl ethanolamine, N-butyl ethanolamine, N-methyldiethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, Alkanolamines, such as tri-isopropanolamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, propylenediamine, N, and N'-diethyl ethylenediamine, 1,4-

butanediamine, N-ethyl-ethylenediamine, 1,2-propanediamine, 1,3-propanediamine, 1, and 6-, polyalkylene polyamine, such as KISAN diamine 2-ethyl-hexylamine, a diethyl amine, tributylamine, tripropylamine and a triaryl amine -- passing -- a PUCHIRU amine and cyclo -- fatty amines, such as a KISHIRU amine, -- Annular amines, such as aromatic amine, such as a \*\* NJIRU amine and a diphenylamine, and a piperazine, an N-methyl-piperazine, a methyl-piperazine, hydroxyethyl piperazine, can be mentioned. These water-soluble amines may be used independently, and two or more sorts may be mixed and they may be used. Also in these water-soluble amines, a thing, for example, monoethanolamine, or triethanolamine 140 degrees C or more (760mmHg) has the desirable boiling point especially as a charge of covering heat material.

[0017] as the loadings of a water-soluble amine -- said water-soluble polymer -- receiving -- 0.1 to 30 mass % -- it is preferably chosen in the range of 2 – 15 mass %. When it deviates from this range, when fewer than 1 mass %, possibility that will pass and degradation of the liquid by the time will take place is high, and when more superfluous than 30 mass %, a photoresist pattern configuration deteriorates.

[0018] If such a water-soluble-resin water solution is used, the heat dependency in a base side can be carried out [ degree C ] in about 1.5nm /, and a detailed and uniform photoresist pattern with sufficient stability with the passage of time can be obtained.

[0019] In addition, the improvement in stability with the passage of time can be attained also by adding an acid compound like p-toluenesulfonic acid and dodecylbenzenesulfonic acid. Moreover, in order to acquire the stability of a paint film, a surfactant can also be added to water soluble resin.

[0020] Next, in this invention approach, although all or some of resist patterns made to form on a base are covered with water soluble resin and it is subsequently heat-treated, these can be performed like the case of the conventional heat flow process. For example, the pattern obtained on the resist pattern by carrying out grade stoving of it for 30 – 90 seconds at the temperature of about 80–160 degrees C after using a spinner etc. and applying the water solution of water soluble resin can be made to make it detailed further. Moreover, after applying the water solution of water soluble resin, prebaking may be beforehand given for 30 – 90 seconds at the temperature of 80–100 degrees C. as the water-solution concentration of the water soluble resin in this case -- three to 50 mass % -- it is preferably chosen within the limits of 5 – 20 mass %. Moreover, as thickness of the paint film formed, about 0.1–0.5 micrometers is suitable.

[0021] Although the water soluble resin of this invention is usually used as a water solution as mentioned above, the partially aromatic solvent of water and an alcohols solvent can also be used for it. As such an alcohols solvent, there is a methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, 1, 2-butylene-glycol, 1, 3-butylene-glycol, 2, and 3-butylene glycol etc., for example. To water, these alcohols solvents mix 30 mass % as an upper limit, and are used.

[0022] thus, the resist pattern covered with water soluble resin -- said thing [ heat-treating, as carried out ] -- for example, the case of a trench -- 220nm to about 160nm -- moreover, in the case of a hole, spacing of a resist pattern contracts to about 160nm from 180nm. And covering of the water soluble resin which remains on a resist pattern is completely removed a drainage system solvent and by washing for 10 – 60 seconds with pure water preferably.

[0023] Thus, the detailed resist pattern formed by the lithography technique is equipped with the physical properties with which it may fully be satisfied of necessary demand characteristics while it has pattern size more detailed than the resolution limit obtained by the old approach.

[0024]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

[0025] Rotation spreading of the positive type photoresist (the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make, trade name "TDUR-P036PM") was carried out, BEKU processing during 90 seconds was carried out at 80 degrees C, and the photoresist layer of 5600A of thickness was made to form on an example 1 silicon substrate. Subsequently, after carrying out image formation exposure processing using the KrF excimer laser aligner (canon company make, "canon FPA-3000EX3") and heat-treating for 90 seconds in 120 degrees C, the hole pattern with a diameter of 182.3nm was obtained by carrying out a development using a 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide water solution. Next, make it dissolve in 90g of water, and 9.1g [ of copolymers ] (mass ratio 2:1) and triethanolamine 0.9g obtained from an acrylic acid and vinyl pyrrolidone on this hole pattern is prepared. After covering using the coating liquid of solid content concentration 10 mass %, when it heats for 60 seconds and it carried out the heat shrink at 120 degrees C, and washing removal of the covering was continuously carried out using 23-degree C pure water, covering was completely removed by washing for about 1 minute. Moreover, the diameter of the hole pattern at that time was 161.5nm.

[0026] When the coating liquid of solid content concentration 10 mass % only containing the same copolymer as having used in the example 1 on the hole pattern with a diameter of 182.3nm made to form like example of comparison 1 example 1 was prepared, the thing in the condition of having become cloudy was produced. Using this coating liquid, it covered like the example 1 and the after heat shrink was carried out. Subsequently, although the diameter of a hole pattern was contracted to 168.1nm when washing removal of the covering was

carried out using 23-degree C pure water, oil film-like residue was accepted on the substrate.

[0027] As coating liquid for the covering formation on an example of comparison 2 hole pattern, except having used the 5 mass % water solution of polyvinyl alcohol, when the completely same actuation as an example 1 was repeated, the residue which can be checked visually remained on the substrate after washing by 23-degree C pure water.

[0028] The TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make and a trade name "TDMR-AR2000" were used, and the photoresist layer of 1.3 micrometers of thickness was made to form prebaking conditions as 90 seconds at 90 degrees C as a positive type photoresist on an example 2 silicon substrate. Subsequently, after carrying out image formation exposure processing using i line aligner (the NIKON CORP. make, trade name "NIKON NSR-2205i14E") and carrying out afterbaking for 90 seconds at 110 degrees C, the trench pattern with a dimension of 411.1nm was formed by carrying out a development. Thus, after covering like an example 1 on the obtained trench pattern, when heat-treating and carrying out the heat shrink on the same conditions as an example 1, the trench pattern dimension was set to 219.5nm.

[0029] The hole pattern with a diameter of 160.3nm was obtained by repeating the completely same actuation as an example 1 except having used the coating liquid which becomes formation of covering on an example 3 photoresist pattern from 9.5g [ of copolymers of an acrylic acid and vinyl pyrrolidone ] (mass ratio 2:1), and monoethanolamine 0.5g, and 90g of water.

[0030] The photoresist layer of 20000A of thickness was formed by carrying out rotation spreading of the positive type photoresist (the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make, trade name "EP-TF004EL") on an example 4 silicon substrate, and carrying out BEKU processing during 300 seconds at 150 degrees C. Next, after drawing using electron-beam-lithography equipment (the Hitachi make, trade name "HITACHI HL800D50Kv") and heat-treating for 300 seconds in 140 degrees C to this photoresist layer, the trench pattern with a dimension of 228.0nm was obtained by carrying out a development using a 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide water solution. Next, it covered using the same coating liquid as having used in the example 1 on this trench pattern, and after heat-treating for 90 seconds and carrying out a heat shrink at 150 degrees C, when washing removal of the covering was carried out using 23-degree C pure water, covering was completely removed by washing for about 5 minutes. The dimension of the trench pattern at that time was 155.0nm.

[0031]

[Effect of the Invention] When this is heat-treated and photoresist pattern spacing is shrunk after preparing water-soluble-resin covering on the photoresist pattern formed in the substrate front face according to this invention, water-soluble-resin covering can be removed completely and the detailed-ized pattern equipped with a good profile and the demand characteristics which should be satisfied can be obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-107752

(P2003-107752A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51)Int.Cl.'

G 0 3 F 7/40  
H 0 1 L 21/027

識別記号

5 1 1

F I

G 0 3 F 7/40  
H 0 1 L 21/30

テ-マコ-ト(参考)

5 1 1 2 H 0 9 6  
5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-302552(P2001-302552)

(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 菅田 祥樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 金子 文武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(74)代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジストパターンの微細化方法

(57)【要約】

【課題】 基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を収縮させる方法において、収縮処理後の水溶性樹脂被覆の除去に際し、溶解残留分の発生を防止し、良好なプロファイル及び満足すべき要求特性を備えた微細化パターンを得ることを目的とする。

【解決手段】 基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させ、次いで前記水溶性樹脂を完全に除去してレジストパターンを微細化するに当り、前記水溶性樹脂被覆中に水溶性ポリマー及び水溶性アミンを含有させる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させ、次いで前記水溶性樹脂を完全に除去してレジストパターンを微細化するに当り、前記水溶性樹脂被覆中に水溶性ポリマー及び水溶性アミンを含有させることを特徴とするレジストパターン微細化方法。

【請求項2】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体及びポリアミド系重合体の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項3】 水溶性樹脂被覆中の水溶性ポリマーの含有割合が3～20質量%である請求項1又は2記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項4】 水溶性アミンが、25℃におけるpKaが7.5～13の範囲内のアミンである請求項1、2又は3記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項5】 水溶性樹脂被覆中の水溶性アミンの含有割合が水溶性ポリマーの質量に基づき0.1～30質量%の範囲である請求項1ないし4のいずれかに記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項6】 热処理を、基板表面に形成されたホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行う請求項1ないし5のいずれかに記載のレジストパターン微細化方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストパターンの微細化方法、さらに詳しくいえば、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応するために必要な特性を備えた微細化ホトレジストパターンを形成させる方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】近年、半導体デバイスの集積化、微小化的傾向が高まるとともに、その製造に用いられるリソグラフィー技術におけるレジストパターンの形成についてもいっそうの微細化が要求されるようになってきている。すなわち、リソグラフィー技術においては、現在0.20μm以下の微細加工には、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光又は電子線などの短波長の照射光の使用が必要になるが、ホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの開発が必要になってくる。

【0003】ところで、微細なパターンを形成する方法としては、基板上にホトレジスト層を設け、画像形成露光及び現像処理してホトレジストパターンを形成したのち、ホトレジスト層表面から拡散する酸の作用を利用し

てホトレジスト層表面に樹脂膜を設け、熱処理してパターン寸法を解像限界よりも小さくする方法（特開平5-166717号公報、特開平5-241348号公報）が知られている。しかしながら、この方法はウエーハ面内の熱依存性が10数nm/°C程度と比較的大きく、現在の半導体製造で用いている加熱装置ではウエーハ面内を均一に保つことが非常に困難なため、パターン寸法のバラツキの発生を抑制することができないという欠点がある。

【0004】また、形成したホトレジストパターンに熱処理又は放射線照射処理を施し、ホトレジストパターンを流動化させパターン寸法を解像限界よりも小さくする方法も知られている。この方法は、ウエーハ面内の熱依存性は数nm/°Cと小さいが、熱処理によるホトレジストの流動の制御が困難なため、ウエーハ面内で均一なホトレジストパターンを形成させることがむずかしいという欠点がある。

【0005】さらに、この方法の改良方法として、基板上にレジストパターンを形成させたのち、その上に水溶性樹脂膜を設け、ホトレジストの流動を制御する方法

（特開平7-45510号公報）も提案されているが、この方法では微細パターンを形成したのち、水溶性樹脂膜例えはポリビニルアルコール膜を水洗除去する場合、水に対する溶解性が不十分で、十分に除去することができない上に、経時安定性その他の物性も必ずしも満足しうるものとはいえない。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を収縮させる方法において、収縮処理後の水溶性樹脂被覆の除去に際し、溶解残留分の発生を防止し、良好なプロファイル及び満足すべき要求特性を備えた微細化パターンを得ることを目的としてなされたものである。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させる方法について鋭意研究を重ねた結果、水溶性樹脂被覆に水溶性ポリマーとともに水溶性アミンを含ませることにより、収縮後の水洗により残留分を生じることなく水溶性樹脂被覆を除去しうる上に、良好な物性をもつ微細化ホトレジストパターンが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させ、次いで前記水溶性樹脂を完全に除去してレジストパターンを微細化するに当り、前記水溶性樹脂被覆

中に水溶性ポリマー及び水溶性アミンを含有させることを特徴とするレジストパターン微細化方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、先ず基板上にホトレジストパターンを形成させが必要であるが、このホトレジストパターンの形成は、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造に際し、通常用いられている微細パターン形成方法、例えばシリコンウエーハのような基板上に、化学增幅型レジストの溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、d e e p - U V、エキシマレーザー光など所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱し、次いで、これを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することにより、レジストパターンを形成する方法によって行うことができる。

【0010】本発明方法においては、次いでこのようにして形成されたレジストパターンの全部又は一部の表面に水溶性樹脂被覆を設ける必要があるが、これはこれまでの熱フロー・プロセスにおいて通常行われていた方法に従い、スピナーなどにより上記水溶性樹脂の水溶液を、レジストパターン上に塗布したのち、80～160℃程度の温度で30～90秒間程度加熱処理する。

【0011】この場合の熱処理は、ホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行うのが好ましい。このような温度で行うと、水溶性樹脂によりパターンが引っ張られ、ホール又はトレンチがいっそう微細化し、特にウエーハ面内におけるデューティ（D u t y）比、すなわちウエーハ面内におけるライン間隔に対する依存性が小さくなる。このホトレジストパターンの軟化点とは、基板上に形成されたホトレジストパターンを加熱したときに、自然に流動化すなわちフローを開始する温度を意味する。

【0012】本発明方法においては、前記水溶性樹脂被覆に水溶性ポリマーとともに、水溶性アミンを含有させることが必要である。この水溶性ポリマーとしては、室温で水に溶解しうる樹脂であればよく、特に制限はない。このような水溶性ポリマーとしては、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体及びポリアミド系重合体の中から選ばれた少なくとも1種を挙げることができるが、少なくとも1個のアクリル系モノマー又はこれと他のモノマーとの重合体又は共重合体がホトレジストパターンの形状を維持しつつ効率よくパターン間隔を微細化できるという点で好ましい。

【0013】このようなアクリル系モノマーとしては、

例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリンなどを挙げることができる。

【0014】また、前記アクリル系モノマーと共に重合させるモノマーとしては、N - ビニルピロリドン、ビニルアルコール、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニルなどのビニル系モノマー、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系ポリマー、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール系モノマー、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素などを構成成分とする尿素系ポリマー、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミンなどのメラミン系モノマー又はエポキシ系モノマー、ポリアミド系モノマーなどが挙げられる。

【0015】これらの水溶性ポリマーは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの水溶性ポリマーは、3～20質量%、好ましくは5～15質量%濃度の水溶液として用いられる。この濃度が3質量%よりも少ないと被覆不良となるし、20質量%よりも多くすると、効果の向上は認められない上に、取り扱いにくくなる。

【0016】次に、水溶性アミン化合物としては、室温において水に溶解するものであればよく、特に制限はないが、25℃の水浴液におけるp K aが7.5～13のものが好ましい。このようなアミン類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、N, N - ジブチルエタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N - ブチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類や、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、

N, N' - ジエチルエチレンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、N - エチル - エチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、1, 6 - ヘキサンジアミンなどのポリアルキレンポリアミン類や、2 - エチル - ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシリアルアミンなどの脂肪族アミンや、ベンジルアミン、ジフェニルアミンなどの芳香族アミン類や、ピペラジン、N - メチル - ピペラジン、メチルピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジンなどの環状アミン類を挙げることができる。これらの水溶性アミンは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。これらの水溶性アミンの中でも、特に被覆熱用材料としては沸点が140°C以上(760mmHg)のもの、例えばモノエタノールアミン又はトリエタノールアミンが好ましい。

【0017】水溶性アミンの配合量としては、前記水溶性ポリマーに対して0.1～30質量%、好ましくは2～15質量%の範囲で選ばれる。この範囲を逸脱した場合、1質量%より少い場合は経時による液の劣化が起こる可能性が高く、30質量%より過剰な場合はホトレジストパターン形状が劣化する。

【0018】このような水溶性樹脂水溶液を用いると、基体面内での熱依存性を1.5nm/°C程度にすることができる、経時安定性のよい微細で均一なホトレジストパターンを得ることができる。

【0019】なお、経時安定性の向上は、例えばp - トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸のような酸性化合物を添加することによっても達成することができる。また、塗膜の安定性を得るために、水溶性樹脂に界面活性剤を添加することもできる。

【0020】次に、本発明方法においては、基体上に形成させたレジストパターンの全部又は一部を水溶性樹脂で被覆し、次いで熱処理するが、これらは、従来の熱フローロプロセスの場合と同じようにして行うことができる。例えばレジストパターン上に、水溶性樹脂の水溶液をスピナーなどを用いて塗布したのち、80～160°C程度の温度で30～90秒間程度加熱乾燥して得られたパターンをさらに微細化させることができる。また、水溶性樹脂の水溶液を塗布した後、あらかじめ80～100°Cの温度で30～90秒間プリベークを施してもよい。この際の水溶性樹脂の水溶液濃度としては、3～50質量%、好ましくは5～20質量%の範囲内で選ばれる。また、形成される塗膜の厚さとしては、0.1～0.5μm程度が適当である。

【0021】本発明の水溶性樹脂は、上記のように通常水溶液として用いられるが、また水とアルコール系溶剤との混合溶剤を用いることもできる。このようなアルコール系溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコ

ール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2 - プチレングリコール、1, 3 - プチレングリコール、2, 3 - プチレングリコールなどがある。これらのアルコール系溶剤は、水に対して30質量%を上限として混合して用いられる。

【0022】このようにして、水溶性樹脂で被覆したレジストパターンを前記したように熱処理することにより、例えばトレンチの場合、220nmから160nm程度に、またホールの場合、180nmから160nm程度にレジストパターンの間隔が縮小する。そして、レジストパターン上に残留する水溶性樹脂の被覆は、水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより完全に除去される。

【0023】このようにして、リソグラフィー技術により形成される微細レジストパターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりも微細なパターンサイズを有するとともに、所要の要求特性を十分に満足しうる物性を備えたものである。

#### 【0024】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0025】実施例1

ケイ素基板上にポジ型ホトレジスト(東京応化工業社製、商品名「T D U R - P 0 3 6 P M」)を回転塗布し、80°Cで90秒間ベーク処理して、膜厚5600Åのホトレジスト層を形成させた。次いで、K r F エキシマレーザー露光装置(キャノン社製、「キャノンF P A - 3 0 0 0 E X 3」)を用いて画像形成露光処理し、120°Cにおいて90秒間加熱処理したのち、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理することにより、直径182.3nmのホールパターンを得た。次に、このホールパターン上にアクリル酸とビニルピロリドンとから得られた共重合体(質量比2:1)9.1g及びトリエタノールアミン0.9gを水90gに溶解させて調製し、固体分濃度10質量%の塗布液を用いて被覆を施したのち、120°Cで60秒間加熱して熱収縮させ、続いて23°Cの純水を用いて被覆を洗浄除去したところ、約1分間の洗浄で被覆は完全に除かれた。また、そのときのホールパターンの直径は161.5nmであった。

#### 【0026】比較例1

実施例1と同様にして形成させた直径182.3nmのホールパターン上に、実施例1で用いたのと同じ共重合体のみを含む固体分濃度10質量%の塗布液を調製したところ、白濁した状態のものを生じた。この塗布液を用いて、実施例1と同様にして被覆を施したのち熱収縮させた。次いで、23°Cの純水を用いて被覆を洗浄除去したところ、ホールパターンの直径は168.1nmに収縮したが、基板上に油膜状の残留分が認められた。

#### 【0027】比較例2

ホールパターン上の被覆形成用の塗布液として、ポリビニルアルコールの5質量%水溶液を用いた以外は実施例1と全く同じ操作を繰り返したところ、23℃の純水による洗浄後、目視で確認できる残留物が基板上に残存した。

#### 【0028】実施例2

ケイ素基板上にポジ型ホトレジストとして、東京応化工業社製、商品名「TDMR-AR2000」を用い、ブリベーカ条件を90℃で90秒として、膜厚1.3μmのホトレジスト層を形成させた。次いで、i線露光装置（ニコン社製、商品名「ニコンNSR-2205i14E」）を用いて画像形成露光処理し、110℃で90秒間後加熱したのち、現像処理することにより寸法41.1nmのトレンチパターンを形成した。このようにして得たトレンチパターン上に、実施例1と同様にして被覆を施したのち、実施例1と同じ条件で熱処理し、熱収縮させたところ、トレンチパターン寸法は219.5nmとなった。

#### 【0029】実施例3

ホトレジストパターン上の被覆の形成に、アクリル酸とビニルピロリドンとの共重合体（質量比2:1）9.5g、モノエタノールアミン0.5g及び水90gからなる塗布液を用いたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を繰り返すことにより、直径160.3nmのホールパターンを得た。

#### フロントページの続き

(72)発明者 立川 俊和  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

#### 【0030】実施例4

ケイ素基板上にポジ型ホトレジスト（東京応化工業社製、商品名「EP-TF004EL」）を回転塗布し、150℃で300秒間ペーク処理することにより、膜厚20000Åのホトレジスト層を形成した。次に、このホトレジスト層に対して、電子線描画装置（日立製作所製、商品名「HITACHI HL800D50Kv」）を用いて描画し、140℃において300秒間熱処理したのち、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理することにより、寸法228.0nmのトレンチパターンを得た。次に、このトレンチパターン上に、実施例1で用いたのと同じ塗布液を用いて被覆を施し、150℃で90秒間熱処理して熱収縮させたのち、23℃の純水を用いて被覆を洗浄除去したところ、約5分間の洗浄で被覆は完全に除かれた。そのときのトレンチパターンの寸法は155.0nmであった。

#### 【0031】

**【発明の効果】**本発明によると、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を収縮させた場合に、水溶性樹脂被覆を完全に除去することができ、良好なプロファイル及び満足すべき要求特性を備えた微細化パターンを得ることができる。

F ターム(参考) 2H096 AA25 HA05 JA04  
5F046 LA18